Über die Messung wahrer spezifischer Wärmen fester und flüssiger Metalle bei hohen Temperaturen

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Horst Seekamp
aus Lüneburg

Referent:
Priv.-Doz. Dr. R. Suhrmann

Korreferent:
Se. Magnifizenz Prof. Dr. E. Waetzmann

Tag der mündlichen Prüfung: 25. November 1930

1 9 3 1

L e o p o l d V o s s i n L e i p z i g

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck
aus der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 195 (1931), Heft 4

Printed in Germany
Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 3

I. Teil. Feste Metalle

Einleitung

Während die Aufgabe, wahre spezifische Wärmen exakt zu messen, bei tiefen und mittleren Temperaturen als gelöst betrachtet werden kann, treten bei höheren so vielseitige Schwierigkeiten auf, daß eine einfache, allgemein anwendbare und verläßliche Methode in diesem Temperaturbereich bisher noch nicht existiert.[1]) In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, die Meßmethodik bei hohen Temperaturen weiter zu vervollkommnen, doch kann von einer Beseitigung aller Schwierigkeiten zur Zeit noch nicht die Rede sein.

Wie aus einigen älteren Arbeiten hervorgeht[2]), kann man nämlich dem Versuchskörper die zu einer Erwärmung erforderliche Energie nicht ohne weiteres in Form von JOULE'scher Wärme zuführen, wie es bei tiefen Temperaturen üblich ist. Von KLINKHARDT[3]) wurde daher auf Anregung von A. EUCKEN und R. SUHRMANN ein Verfahren entwickelt, bei dem die Energie langsamen Kathodenstrahlen entnommen wird. Diese Methode bewährte sich gut, wie durch zahlreiche Beispiele gezeigt werden konnte, erforderte indessen eine Reihe

---

[1]) Metalle, aus denen sich Drähte herstellen lassen, können bekanntlich nach einer sog. Drahtmethode untersucht werden, von der zahlreiche Modifikationen existieren, die z. T. recht exakte Ergebnisse liefern; s. z. B. die Methode von W. BEHRENS und C. DRUCKER, Z. phys. Chem. **113** (1924), 79. — Die an sich sehr exakt arbeitenden Mischungsmethoden geben zunächst nur mittlere spez. Wärmen, die dann unter Annahme etwa eines Potenzgesetzes für den Temperaturverlauf des Wärmeinhalts in die wahren umgerechnet werden müssen. Näheres vgl. Handb. d. Experimentalphysik 8, 1. Teil, Energie- und Wärmeinhalt von A. EUCKEN, Leipzig 1929, 156ff; vgl. auch Anm. 2 S. 13.

[2]) M. v. PIRANI, Verh. d. D. phys. Ges. **14** (1912), 1037; A. PERRIER u. H. ROUX, Mem. Soc. Vaud. d. Sc. nat. **3** (1923), 109.

[3]) H. KLINKHARDT, Ann. d. Phys. IV, **84** (1927), 167.

ausschlaggebender Vorsichtsmaßregeln (intensive Entgasung der Versuchskörper, Verwendung vakuumgeschmolzener Metalle usw.), denen nicht immer genügend Rechnung getragen werden kann, so daß die Aufgabe entstand, durch eine neue Versuchsanordnung die Verhältnisse zu vereinfachen. Dies ist in der Tat dadurch möglich, daß man noch eine andere Art der Energiezufuhr wählt, und zwar die Wärmestrahlung, die von einer in einem Hohlraum des Versuchskörpers ausgespannten Wolframwendel ausgeht.

I. Das Prinzip der Methode und die Vorversuche

Um das Prinzip der von mir benutzten Methode zu erläutern, möchte ich zunächst auf die Konstruktion eingehen, mit der auch die ersten Messungen vorgenommen wurden (Fig. 1). Der Versuchskörper von der Masse m war im Hochvakuum auf drei Quarzstützen mit sehr feinen Spitzen aufgestellt, um die Wärmeableitung möglichst klein zu halten; er befand sich in einem Strahlungsofen, durch den diejenige Temperatur eingestellt wurde, bei der die spez. Wärme gemessen werden sollte. Er war als Zylinder kleinster Oberfläche ausgebildet und hatte einen ebenfalls zylindrischen Hohlraum; der Boden und der abschraubbare Deckel bekamen zentrische Bohrungen von einem solchen Durchmesser, daß je ein kurzes, dickwandiges Quarzröhrchen knapp darin Platz hatte. Durch diese Röhrchen traten die beiden Zuführungsdrähte in den Innenraum zur Wolframwendel W, die an den Drähten durch Anklemmen befestigt wurde.[1]) Das Wendelsystem war auf diese Weise elektrisch sehr gut gegen den Körper, der bei den ersten Versuchen aus Nickel bestand, isoliert. Auf einen Wärmekontakt

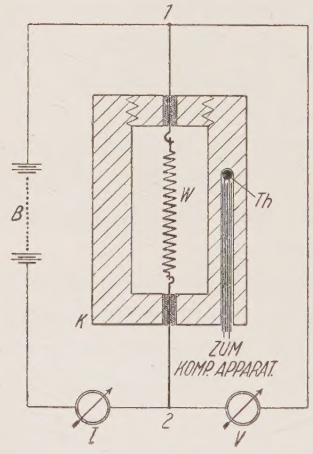

Fig. 1. Schema der einfachsten Versuchsanordnung
W Wendel,
K Körper,
Th Thermoelement,
I Strommesser,
V Spannungsmesser,
B Batterie,
1,2 Ansatzstellen der Potentialdrähte.

[1]) Diese Art der Befestigung, die in der Glühlampentechnik schon sehr lange zur Anwendung kommt, hat sich während aller Versuche bestens bewährt. Es kam eine Wendel von einem Durchmesser von etwa 0,2 mm und einer Drahtstärke von etwa 0,05 mm zur Anwendung, die auf 1 cm Länge ungefähr 130 Windungen enthält. Sie kann durch 0,375 Amp. auf T = etwa 2000° gebracht werden, wobei

der Wendelenden mit dem Körper wurde vor der Hand kein Gewicht gelegt. Außen war der Körper hochglanzpoliert, um die Strahlungsverluste auf ein Minimum herabzudrücken.

Die Wärmemenge ΔQ wurde dem Körper nun einfach in der Weise zugeführt, daß man die Wendel für kurze Zeit strahlen ließ (Heizdauer t). Gemessen wurden dabei der durch sie hindurchgehende Strom I und das Potentialgefälle V an ihren Enden. Es waren daher zwei „Potentialdrähte" bis möglichst nahe an die Wendel herangeführt (Stellen 1 und 2 in der Figur), an die außen ein Voltmeter angelegt war. Abgesehen von Korrektionen berechnet sich aus diesen drei gemessenen Größen

$$\Delta Q = 0{,}2390 \; JV t.$$

Die durch die Wärme ΔQ erzeugte Temperaturerhöhung $\Delta \vartheta$[1]) wurde auf thermoelektrischem Wege gemessen.

Die bei der Ermittlung der Masse m des Versuchskörpers zu berücksichtigenden Zusatzmaterialien (Quarz, Wo, Fe) betrugen etwa $0{,}4\%$ der Gesamtmasse des Körpers.

Die Heizdauer t mußte in der Größenordnung von 1 Minute gewählt werden, da die Wendel nur 1 cm lang war.

Die mit diesem einfachen Aufbau durchgeführten Versuche lieferten nun leider keine brauchbaren Ergebnisse. Die Meßpunkte lagen sämtlich zu hoch und streuten sehr stark. Wie aus Versuchen mit einem zweiteiligen Körper[2]) hervorging, konnten zwei Fehlerquellen aufgefunden werden, die dieses Verhalten hervorriefen.

Es zeigte sich, daß erstens ein Energieverlust dadurch stattfand, daß die entwickelte Wärme auf den Zuleitungsdrähten zurückfloß und

---

dann auf 1 cm Länge ein Spannungsabfall von 15 Volt kommt. Ihre Leistung pro Zentimeter beträgt also unter diesen Bedingungen 5,6 Watt oder 1,35 cal/sec. Das Wendelmaterial wurde mir freundlichst durch Vermittlung von Herrn Dr. Skaupy von der Osram-Gesellschaft zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle ganz besonders gedankt sei.

[1]) ϑ = Celsiustemperatur. Die Formelzeichen folgen dem Lehrbuch der chemischen Physik von A. Eucken, Leipzig 1930.

[2]) Der Körper wurde in der Mitte, senkrecht zu seiner Achse durchschnitten und die beiden Hälften durch einen Glimmerring gegeneinander isoliert. Die Wendel behielt ihren Platz; während ihre Enden an je einer Körperhälfte befestigt waren, wurden die Zuleitungsdrähte an irgendeiner Stelle der Oberfläche angeschraubt. Auf diese Weise war ein Zurückfließen von Wärme unmöglich geworden. Bei den ersten Versuchen mit diesem Körper waren die hierbei erforderlichen zwei Thermoelemente noch in Bohrungen eingelegt. Die so erhaltenen Meßresultate waren besser, streuten aber immer noch; erst als die Thermoelemente angelötet wurden, waren Fehler und Streuungen beseitigt.

zweitens, daß ein ausreichender Wärmekontakt zwischen Versuchskörper und Thermoelement nur durch Anlöten oder durch Einkeilen der Drähte hergestellt werden konnte.

Die Größe der Fehler konnte auf Grund dieses Befundes einer quantitativen Prüfung unterzogen werden. Die Ausbildung des Wärmegefälles auf den Zuleitungsdrähten erfordert nämlich eine gewisse Zeit t_0. Ist die Heizzeit t länger als t_0, so muß die abfließende Wärmemenge, d. h. der Fehler f, proportional $t - t_0$ sein, was auch ungefähr der Fall war. Man konnte die Fehler der einzelnen Messungen in Abhängigkeit von der Heizzeit zeichnen, wobei die Wendeltemperatur ϑ_w als Parameter auftrat (Variation der Heizdichte!), d. h. es war möglich, angenähert die Geradenschar

$$f = k\,(t - t_0), \qquad \text{wobei } k = k\,(\vartheta_w)$$

zu erhalten. Für die üblichen Betriebsdaten der Wendel konnte hieraus ein t_0 von 15 bis 20 Sekunden abgeschätzt werden. Z. B. ergab sich für $\vartheta_w \approx 2000^0$ bei zwei Versuchsreihen folgende Abhängigkeit:

Heizdauer (Sek.)	Fehler %	Heizdauer (Sek.)	Fehler %
60	9	50	4,6
40	4	30	2,5
22	0,1	14	0,0

2. Die Konstruktion der Versuchskörper

Hieraus ergeben sich folgende Richtlinien für die definitive Konstruktion der Versuchskörper:

1. Möglichste Verkürzung der Heizzeit, daher
2. Verlängerung der Wendel.
3. Verbesserung des Wärmekontaktes an den Enden der Wendel.
4. Einkeilen der Thermoelementdrähte.

Im einzelnen gelangt man hiernach zu folgender Konstruktion.

Statt eines Hohlraums im Innern des Körpers wurde eine Reihe von Bohrungen angebracht und in diese ein Wendelsystem „eingefädelt“ (Fig. 2). Wir sehen hier die endgültige Konstruktion des Versuchskörpers, mit der alle späteren Versuchsreihen aufgenommen wurden. Deckel und Boden des Körpers sind abschraubbar. In dem oberen und unteren flachen Hohlraum befinden sich zwei Quarzplatten, die das Wendelsystem tragen. Sie haben fünf feine Bohrungen von 0,4 mm[1]) Durchmesser, die genau in der Mitte über den fünf Boh-

[1]) Herrn Ing. Diener in Firma „Breslauer Diamantziehsteinfabrik“ möchte ich auch an dieser Stelle bestens für die kostenlose Herstellung der Quarzbohrungen danken.

rungen des Körpers von 4 mm Durchmesser liegen. Die Wendel muß durch passendes „Abwickeln" einzelner Stellen so ausgebildet werden, daß die gestützten Teile nur aus dem gestreckten Wendeldraht bestehen und beim Heizen nicht mit glühen; denn sonst wäre ein Reagieren des Wo mit dem SiO_2 unvermeidlich und würde ein baldiges Durchbrennen der Wendel verursachen. Die wirksame Länge der Wendel beträgt jetzt etwa das Achtfache wie bei den früheren Versuchen, dementsprechend kann die Heizzeit auf $^1/_8$ herabgesetzt werden. Um das Zurückfließen von Wärme noch weiter zu vermindern, wird ein Ende der Wendel mit dem Körper fest verschraubt, während die Zuleitung zum anderen Ende ein möglichst langes Stück, in einem Quarzröhrchen isoliert, durch einen Kanal des Körpers hindurch geführt und außerdem an den Stellen *a* und *b* durch Porzellankitt befestigt wird (vgl. Fig. 2).

Durch das Einkeilen der Thermoelementdrähte wird erreicht, daß sich die wirksamen Lötstellen immer auf dem Metallkörper selbst befinden.

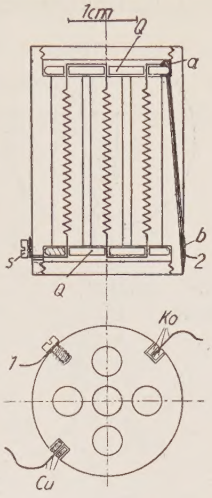

Fig. 2. Definitive Form des Versuchskörpers
Q Quarzplatten,
Cu Kupferdraht d. Thermoelements mit Keilen,
Ko Konstantandraht,
a, *b* Kittstellen des Zuführungsdrahtes (2),
1,2 wie in Fig. 1, S. 2

3. Apparatur

a) Vakuumapparatur und Versuchszelle

Die Vakuumapparatur bestand aus einer Dreistufendiffusionspumpe mit umschaltbarer Vorvakuumkugel (Hanff und Buest), an die sich zur Druckmessung ein McLeod'sches Manometer anschloß. Dann folgte eine Ausfriertasche für Quecksilberdämpfe, die bei den Versuchen in flüssige Luft tauchte, ein Entladungsrohr zur schnellen Kontrolle des Vakuums und schließlich die Versuchszelle (Fig. 3). Hierin befand sich der Versuchskörper *K*, auf den drei Quarzstützen aufgestellt, die ihrerseits mittels kleiner Schliffe auf einer Glassäule montiert waren. Die Glassäule wiederum wurde durch einen „Innenschliff" s_i getragen. Umgeben war der Körper von einem Strahlungsofen (in der Figur punktiert angedeutet), der aus einem 1,5 m langen Platinband von 0,01 · 2 mm Querschnitt bestand, das auf ein Quarzgerüst aufgewickelt war. Das Ganze wurde von einem Strahlungsschutz *M*

umgeben, der aus poliertem Kupferblech hergestellt war. Alle Zuführungsdrähte (im ganzen 6) wurden über Stützpunkte z an der Säule durch Platindurchschmelzstellen a, b nach außen geführt; nur die Thermoelementdrähte gelangten durch Kittstellen ins Freie, derart, daß sie durch angeschmolzene Kapillaren hindurchgeführt wurden, auf deren Ende mittels Kolophoniumwachskitt und Pizein Glaskappen aufgesetzt waren. Der Innenaufbau wurde von einem Glasballon umgeben, der mittels des Hauptschliffes S aufgesetzt werden konnte. Das Rohr zur Pumpe wurde in den unteren Teil der Zelle eingeführt, da man die Apparatur so bequemer öffnen und schließen konnte. Die am McLeod abgelesenen Drucke schwankten je nach der Versuchstemperatur zwischen 5 und $10 \cdot 10^{-6}$ mm Hg.

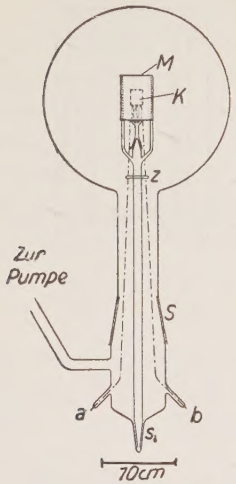

Fig. 3. Versuchszelle
K Körper,
M Strahlungsschutz,
S Hauptschliff,
a, b Durchschmelzstellen,
s_i Innenschliff,
z Stützpunkte der Zuführungsdrähte.

b) Elektrischer Teil

Die Schaltung ist in Fig. 4 abgebildet. Mit K ist gestrichelt der Körper angedeutet und G stellt die Grenze dar, bei der die Zuführungsdrähte ins Vakuum eintreten. Der Heizkreis besteht aus Batterie (110-Volt-Leitung), Wendel W, Regulierwiderstand, Amp.-Meter I und einem Spezialschalter, der gleichzeitig Strom und Stoppuhr St einschaltet.[1]) Auf der anderen Seite liegt an den Potentialdrähten das Voltmeter V.

Die Thermokraft des Kupferkonstantanelementes wurde mit einem Kompensationsapparat (Otto Wolff) gemessen, an den mittels Akkumulators von 2 Volt und Potentiometer ungefähr 100 mV gelegt waren (B-Klemmen; die genauen Daten der Widerstände vgl. Fig. 4). Da die höchste Thermokraft einen Wert von 40 mV (700°) nicht überschreitet, hätte man auch daran denken können, etwa 50 mV an den Apparat zu legen. Nun betrug dessen innerer Widerstand aber 15000 Ohm, so daß die Anordnung dann mit steigender Temperatur recht unempfindlich geworden wäre. Die am Apparat liegende Spannung mußte ferner dauernd in bekannter Weise kontrollierbar sein.

[1]) Vgl. das Handb. d. Exper. Phys. 8, 1, S. 77.

Daher wurde an die N-Klemmen des Apparates eine Kontrollspannung gelegt, die ebenfalls durch Spannungsteilerschaltung von einem Normalelement NE abgenommen wurde. Das Element arbeitete (und zwar immer nur ganz kurze Zeit während der Abgleichung) auf 100000 Ohm, so daß ein Absinken seiner Spannung nicht zu befürchten war. Zur Berechnung der Kontrollspannung war indessen

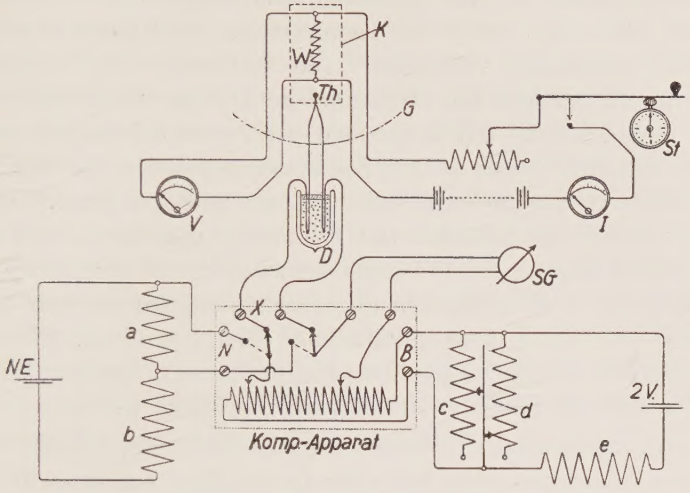

Fig. 4. Elektrische Meßanordnung

K Körper,	I Strommeser,
W Wendel,	V Spannungsmesser,
Th Thermoelement,	D Dewargefäß,
G Grenze des Hochvakuums,	S Spiegelgalvanometer,
St Stoppuhr,	NE Normalelement,

a, b, c, d, e Widerstände
($a = 9983{,}4$, $b = 90000$, $c =$ etwa 160, $d =$ etwa 500 [c u. d var.], $e = 3500$ Ohm)

sein innerer Widerstand zu berücksichtigen, der vor Ausführung sämtlicher Versuche zu $R_{NE} = 1750$ Ohm bestimmt wurde.[1])

Die Kaltlötstellen befanden sich in einem kleinen Dewargefäß D, das mit fein zerstoßenem Eis gefüllt war.

Als Nullinstrument kam ein Diesselhorst'sches Spiegelgalvanometer SG (Siemens & Halske) zur Anwendung.

[1]) Hierbei wurde so vorgegangen, daß die Kontrollspannung mit einem zweiten Kompensationsapparat festgestellt wurde, bei dem ein zweites NE direkt an den N-Klemmen lag. Aus diesem Wert und den beiden Widerständen konnte dann R_{NE} leicht berechnet werden. Die Spannungen der beiden Elemente waren vorher verglichen und stimmten völlig überein.

4. Die Ermittlung der Versuchsdaten. Korrektionen.

Vor Ausführung der Versuche wurden die Körper kurze Zeit bei der höchsten Versuchstemperatur entgast, wobei die Thermoelementdrähte gleichzeitig mit dem Körper verschweißten.

Zu Beginn einer Versuchsreihe wurde der Ofenstrom so eingestellt, daß sich der Versuchskörper langsam erwärmte. Es erwies sich für alle Temperaturen als sehr praktisch, mit „steigenden Gängen" zu arbeiten. Besonders bei hohen Temperaturen wird dadurch die Genauigkeit wesentlich verbessert. Die Ablesung der Temperatur (Thermokraft) erfolgte alle 30 Sekunden. Da die Gänge sehr regelmäßig waren, konnte die Vorperiode nach etwa 3 Minuten beendet werden, nunmehr wurde 15—20 Sekunden so geheizt, daß die Heizzeit in die Mitte der nächsten halben Minute zu liegen kam, währenddessen wurden Stromstärke und Spannung abgelesen. Am Ende dieser halben Minute wurde bereits der erste Punkt der Nachperiode abgelesen, die in 3—5 Minuten abgebrochen werden konnte.

Zur Ermittlung einer spezifischen Wärme mußten, wie schon oben erwähnt, Strom I Spannung V, Heizdauer t, Temperaturdifferenz $\Delta\,\vartheta$ und die Masse m des Körpers bestimmt werden.

1. Die Stromstärke I, die etwa 0,35—0,40 Amp. betrug, wurde an einem Nadirinstrument mit einer Genauigkeit von etwa $3\,^0/_{00}$ abgelesen. Die Richtigkeit des Instruments war mehrmals durch Vergleich mit einem neuen hochwertigen Präzisionsamperemeter von Siemens und Halske nachgeprüft worden, mit dem es innerhalb der Ablesegenauigkeit vollständig übereinstimmte. Als Korrektion wurde von der abgelesenen Stromstärke der durch das Voltmeter gehende Strom in Abzug gebracht.

2. Die Spannung V, die in der Größenordnung von 40 Volt lag, wurde mit einem Voltmeter von Siemens und Halske auf $\pm 0{,}1$ Volt genau gemessen. Das Instrument war mit einer Kompensationsschaltung mehrmals nachgeeicht und hatte nur zu vernachlässigende Fehler. Von der Größe V wurde als Korrektion der Potentialabfall, der auf der einen Stromzuführung von der Ansatzstelle des Potentialdrahtes (Stelle 2 in Fig. 2) bis zur Wendel lag, in Abzug gebracht. Er errechnete sich leicht aus dem durch die Wendel gehenden Strom, dem Widerstand des in Frage stehenden Stückes des Eisendrahtes und dessen Temperaturabhängigkeit.[1])

[1]) Hierfür wurden die Werte von L. Holborn, Ann. d. Phys. **59** (1919), 145 genommen.

3. Die Zeit wurde mit einer 50stel-Sekundenstoppuhr gemessen. Diese wurde wiederholt am Nauener Koinzidenzzeichen nachgeeicht (Differenz zweier Signale = 0,997 Sekunden). Sie hatte einen sehr konstant bleibenden Fehler und ging um genau 1% zu schnell.

4. Die Temperaturmessung erfolgte mit dem Thermoelement Kupfer-Konstantan wegen seiner großen Empfindlichkeit. Die Eichung wurde sehr sorgfältig vorgenommen und zwar wurden nach den Erfahrungen KLINKHARDT's zwei Gleichungen 3. Grades aufgestellt. Bis 400° C wurden als Fixpunkte benutzt: der Siedepunkt des Naphthalins, die Schmelzpunkte von Blei und Zink. Oberhalb 400° wurde mit den Schmelzpunkten von Zink, Antimon und Silber geeicht. Die Kurve für tiefere Temperaturen stimmte mit der von ADAMS und JOHNSTON[1]) recht gut überein (geringe prozentuale Abweichung); die für höhere mit den von KLINKHARDT angegebenen Werten.[2]) Die Gänge waren weitgehend linear. Sie wurden entweder durch lineare Extrapolation auf mittlere Heizdauer ausgewertet, oder falls eine schwache Krümmung zu bemerken war, aufgezeichnet und graphisch extrapoliert. Die Extrapolationen wurden gleich an der Thermokraft vorgenommen, daraus ergab sich dann

$$\Delta\vartheta = \frac{\Delta e}{\frac{de}{d\vartheta}}.$$

5. Die Versuchskörper hatten sehr verschiedene Gewichte, von etwa 70 g (Cu), bis 15 g (Mg); ihre Wärmekapazität betrug 5 bis 7 cal/Grad. Die Masse der Quarzplatten mußte, besonders bei den leichteren Körpern, genau berücksichtigt werden. Für die spezifische Wärme des Quarzes wurde eine Mittelkurve zwischen den Werten von HENGSTENBERG[3]) und SCHLÄPFER und DEBRUNNER[4]) eingesetzt.

Zur Erläuterung des Voranstehenden sei anschließend die Aufnahme eines Punktes der Al-Kurve mit allen numerischen Daten wiedergegeben, und zwar soll ein bei 535° C gemessener Wert herausgegriffen werden.

Die Empfindlichkeit des Spiegelgalvanometers war so groß, daß man auf 0,1 Ω genau kompensieren konnte. Der Gang der Thermokraft war folgender:

---

[1]) L. H. ADAMS u. J. JOHNSTON, Sill. Journ. **33** (1912), 534.
[2]) H. KLINKHARDT, Diss. T. H. Breslau, 1927.
[3]) O. HENGSTENBERG, Diss. T. H. Breslau, 1918.
[4]) P. SCHLÄPFER u. P. DEBRUNNER, Helv. Chem. Acta **7** (1924), 31.

Zeit in Sek.	Abgriff am Komp.-App. in Ω	Differenz Ω
0	4441,5	
30	4447,9	+6,4
60	4454,5	6,6
90	4461,0	6,5
120	4467,5	6,5
150	Heizung 21 Sek.	
180	4567,0	
210	4565,9	−1,1
240	4565,0	0,9
270	4564,0	1,0
300	4563,1	0,9

Während der Heizung wurde abgelesen $J = 0{,}370$ Amp., $V = 32{,}8$ Volt, an der Stoppuhr 21,00 Sekunden.

Berechnung. Das Voltmeter hatte einen inneren Widerstand von 50000 Ω, daher ist von der Stromstärke rund 1 mA in Abzug zu bringen. Die Länge des Zuführungsdrahtes von Stelle 2 (Fig. 2) bis zur Wendel war 5 cm; bei Zimmertemperatur hat dieses Stück einen Widerstand von 0,082 Ω, daraus berechnet sich für 535° ein Widerstand von 0,53 Ω, so daß von der angezeigten Spannung $0{,}369 \cdot 0{,}53 = 0{,}2$ Volt abzuziehen sind. Für die Heizdauer ergibt sich durch die Korrektion von -1% $t = 20{,}79$ Sekunden.

Die Gänge können in diesem Falle linear auf die Heizmitte, die bei der 135. Sekunde liegt, extrapoliert werden. Bei der Vorperiode ergibt sich $4467{,}5 + 6{,}5 \cdot 0{,}5 = 4470{,}7$, bei der Nachperiode $4567{,}0 + 1{,}0 \cdot 1{,}5 = 4568{,}5$. Der Kompensationsapparat war so abgeglichen, daß auf 1 Ω ein Spannungsabfall von 6,67 μV entfiel. (Bei 535° entspricht dies 0° oder 0,0098°.) Daher beträgt $\Delta e = (4568{,}5 - 4470{,}7)\, 6{,}67 = 653$ μV und die dem Mittelwert von 4520 Ω entsprechende Thermokraft $e = 30200$ μV. Aus der Thermokraftkurve und ihrer Ableitung greift man hierfür eine Temperatur von 535° C und ein $d\,e/d\,\vartheta = 67{,}9$ ab.

Das Aluminium hatte eine Masse $m_1 = 21{,}56$ g, die Quarzmaterialien $m_2 = 1{,}74$ g. Bezeichnen wir die spezifischen Wärmen mit c_1 und c_2, so gilt

$$\Delta Q = (m_1 c_1 + m_2 c_2)\, \Delta \vartheta, \text{ oder}$$

$$c_1 = \frac{\Delta Q}{m_1 \Delta \vartheta} - \frac{m_2}{m_1} c_2$$

$$= \frac{\Delta Q \dfrac{d\,e}{d\,\vartheta}}{m_1 \Delta e} - \frac{m_2}{m_1} c_2.$$

Die spezifische Wärme des Quarzes bei 535° beträgt 0,236, daher wird

$$c_1 = \frac{0{,}2390 \cdot 0{,}369 \cdot 32{,}6 \cdot 20{,}79 \cdot 67{,}9}{21{,}56 \cdot 653} - \frac{1{,}74}{21{,}56} \cdot 0{,}236,$$

$$= 0{,}288 - 0{,}019,$$

$$c_1 = 0{,}271.$$

5. Versuchsergebnisse

Die Leistungsfähigkeit der neuen Methode soll nunmehr an einigen Beispielen gezeigt werden. Die Resultate sind im folgenden

graphisch und numerisch wiedergegeben, wobei in den Tabellen die Zahlen für mittlere Kurven zusammengestellt sind.

1. Kupfer

Als Material kam vakuumgeschmolzenes Elektrolytkupfer von W. C. Heraeus zur Anwendung. Die Messungen wurden von Zimmertemperatur bis etwa 700° ausgedehnt, besonders um das richtige Arbeiten des Thermoelements und die beiden der Thermokraftkurve zugrunde gelegten Gleichungen zu prüfen. Wie man aus Fig. 6 sieht, stimmen die neuen Werte mit den vorhandenen sehr gut überein. Bis zu 200° sind die Kurven der neueren Autoren als praktisch identisch

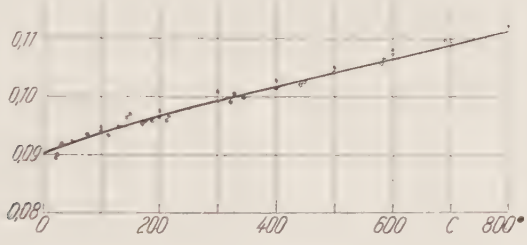

Fig. 5. Kupfer
⊡ Klinkhardt ✳ Schübel + Magnus
⊕ Gaede ⊙ Seekamp

anzusehen. Von da ab verläuft die von mir gemessene Kurve bis 500° genau wie die Schübel'sche, um dann etwas unterhalb der Schübelschen und Klinkhardt'schen Werte zu bleiben. Letztere liegen durchweg etwa 1% höher wie die meinigen. In das Diagramm sind Ergebnisse Uminos[1]) nicht mit aufgenommen worden, da sie beträchtlich höher liegen als alle anderen Werte und wohl nicht von prinzipiellen Fehlern frei sind.

Es zeigt sich also wegen der guten Übereinstimmung, daß die Gleichungen für die Thermokraftkurve keiner weiteren Korrektur bedürfen. Die nachfolgende Tabelle enthält zum Vergleich die Werte von Klinkhardt[2]) und Schübel[3]), in das Diagramm sind noch mit aufgenommen Werte von Magnus[4]) und Gaede.[5])

[1]) S. Umino, Sc. Rep. Tohoku Univ. **15** (1926), 97.
[2]) H. Klinkhardt, l. c. S. 1.
[3]) P. Schübel, Z. anorg. Chem. **87** (1926), 97.
[4]) A. Magnus, Ann. d. Phys. **31** (1910), 597.
[5]) W. Gaede, Phys. Ztschr. **4** (1902), 105.

Tabelle 1

Beobachter	18°	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°
Seekamp . .	0,0908	0,0938	0,0968	0,0994	0,1017	0,1040	0,1064	0,1088
Schübel . .	914	940	965	993	1014	1042	1080	
Klinkhardt		947	978	1004	1028	1050	1073	1096

2. Aluminium

Das zu untersuchende Material[1]) hatte einen besonders hohen Reinheitsgrad, es enthielt nur 0,21% Fe und 0,10% Si. Das Aluminium wurde besonders sorgfältig untersucht, da sich bei den zuerst gemessenen Punkten herausstellte, daß nur bis 400° eine Übereinstimmung mit anderen Werten, besonders genau mit denen von Schübel, vorliegt. Die Punkte wurden nämlich in keinem Falle systematisch mit steigender Temperatur aufgenommen, sondern nach einer den ganzen Meßbereich bestreichenden Versuchsreihe wurde eine zweite wieder von Zimmertemperatur angefangen, um die Unversehrtheit des Thermoelements festzustellen. Die Werte vereinigen sich, wie man sieht, zu einer glatten Kurve. Diesmal wurden die hohen Temperaturen so untersucht, daß die Gänge der Nachperiode möglichst nahe dem Wert Null kamen, was eine große Sicherheit der Versuche bewirkt. Trotzdem wurde wieder ein stärkerer Anstieg oberhalb von 400° beobachtet, so daß ich den Verlauf meiner Kurve für reell halte.

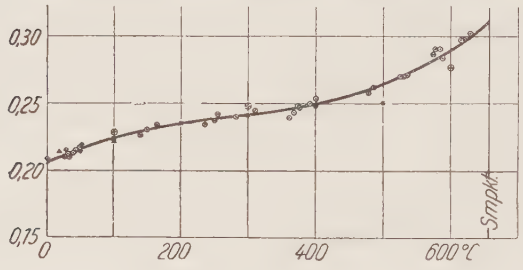

Fig. 6. Aluminium
⊕ Eastman, ✳ Schübel ◇ Griffiths
△ Jaeger u. D. ⊙ Seekamp

Es wird ja unterhalb von Schmelz- und Umwandlungspunkten häufig ein starker Anstieg der spezifischen Wärme beobachtet und zwar immer dann, wenn Verunreinigungen in den Stoffen vorhanden sind; denn es dürfte wohl als gesichert anzusehen sein, daß bei völlig reinen Stoffen ein solcher Anstieg nicht vorhanden ist, was z. B. auch an Werkblei und ganz reinem Blei von Klinkhardt bestätigt werden konnte. Bei meiner Kurve ist es jedoch unwahrscheinlich, den bereits

[1]) Das Aluminium und Magnesium wurde mir durch Vermittlung von Herrn Dr. Staib von der I.-G.-Farbenindustrie zur Verfügung gestellt, wofür an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

bei 400° beginnenden Anstieg insgesamt auf die Verunreinigungen zurückzuführen. Zwar zeigt eine Berechnung von Dickinson und Osborne[1]), daß bereits sehr geringe Mengen von Verunreinigungen genügen, um einen beträchtlichen Anstieg hervorzurufen, der aber etwa 10—20°, höchstens 50° unterhalb des Schmelzpunktes beginnt.[2])

Es resultiert also eine Kurve mit einem Wendepunkt, ein Verhalten, das in älteren Arbeiten für Metalle als typisch angesehen wurde.[3]) In nachfolgender Tabelle sind zum Vergleich die von Schübel[4]) Eastman, Williams und Young, Griffiths[5]) und Jaeger und Diesselhorst[6]) gemessenen Werte mit aufgenommen worden.

Tabelle 2

Aluminium

Beobachter	18°	100°	200°	300°	400°	500°	600°
Seekamp	0,208	0,224	0,235	0,241	0,249	0,264	0,290
Schübel		223	234	242	248	254	
Eastman		228		248			277
Griffiths		225					
Jäger u. Diesselh.	214	223					

3. Magnesium

Das Magnesium hatte ebenfalls einen sehr hohen Reinheitsgrad. Die Summe aller Verunreinigungen betrug 0,08%. Um den Körper

[1]) H. C. Dickinson u. N. S. Osborne, Bull. Bur. Stand. **12** (1915), 49.

[2]) An dieser Stelle möge einmal die Mischungsmethode mit dem direkten Verfahren verglichen werden, um die Zuverlässigkeit des letzteren nachzuweisen. E. D. Eastman, A. M. Williams u. T. F. Young, Journ. Amer. Chem. Soc. **46** (1924), 1178, messen die Wärmekapazitäten eines Mols (bzw. Gramms) Aluminium zwischen 20° und einer variablen Temperatur ϑ. Sie stellen die erhaltenen Resultate durch eine Kurve zweiten Grades dar und finden für $\vartheta < 600$ in unseren Bezeichnungen $i = -132{,}2 + 5{,}901\ \vartheta + 1{,}306 \cdot 10^{-3}\ \vartheta^2$. Indessen können hierdurch Feinheiten im Verlauf der wahren Kurve nicht wiedergegeben werden. Denn nunmehr muß der Verlauf der c_p-Kurve geradlinig sein, was sicher nicht der Fall ist

$$\left(c_p = \frac{d\,i}{d\,\vartheta} = 5{,}901 + 2{,}612 \cdot 10^{-3}\ \vartheta\right)_{20}^{1}.$$

Ein Vergleich beider Methoden ist somit nur dadurch möglich, daß man den letzten Meßpunkt der Autoren, die Wärmekapazität von 1 g Al zwischen 20 und 600° mit $\int_{20}^{600} c_p\, d\,\vartheta$ meiner Kurve vergleicht. Für $\vartheta = 600$ wird durch Einsetzen in die Gleichung $i = 143{,}2$ cal/g, während die Integration $i = 142{,}0$ liefert. Die Übereinstimmung beider Zahlen ist recht befriedigend.

[3]) Vgl. z. B. R. Laemmel, Ann. Phys. (4) **23** (1907), 63.

[4]) P. Schübel, l. c. S. 11.

[5]) E. H. u. E. Griffiths, Proc. Roy. Soc. (A) **88** (1913), 594.

[6]) W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Wiss. Abh. P.T.R. **3** (1900), 269.

nicht allzu leicht werden zu lassen — die Dichte des Magnesiums ist 1,7 — wurden diesmal statt der fünf Bohrungen nur drei angebracht und dementsprechend die Heizdichte etwas vergrößert, damit wieder nur kurze Heizzeiten genommen zu werden brauchten.

Bei der Entgasung stellte sich heraus, daß das Magnesium bereits bei 500° (also 150° unterhalb seines Schmelzpunktes) so stark verdampft, daß alle Metallteile, insbesondere die bisher noch ungeschützten Thermoelementdrähte, in kurzer Zeit mit einem Magnesiumüberzug versehen waren. Daher wurden von jetzt ab die Thermoelementdrähte in ganz feinen Quarzkapillaren verlegt und zwar vom Versuchskörper an bis ins Freie und waren so vor verdampfendem Metall geschützt. Die Versuche mußten bei 470° abgebrochen werden; schon bei dieser Temperatur war ein feiner Schleier über den Metall- und Glasteilen zu bemerken, der zu Nebenschlüssen und damit zu Fälschungen der Resultate Anlaß geben konnte. Das Verhalten der Kurve in der Nähe des Schmelzpunktes wäre im Falle des Magnesiums interessant gewesen, da sein Reinheitsgrad noch viermal so groß war, wie der des Aluminiums.

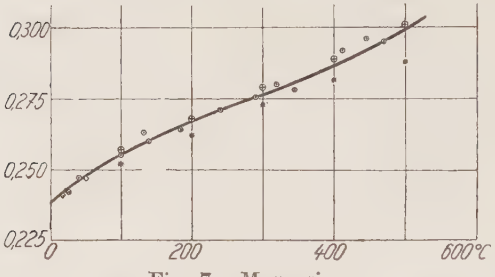

Fig. 7. Magnesium
⊕ Eastman ✳ Schübel ◇ Schimpff
◎ Seekamp

Tabelle 3
Magnesium

Beobachter	18°	100°	200°	300°	400°	500°
Seekamp	0,242	0,255	0,267	0,276	0,287	0,299
Eastman		257	268	279	289	301
Schübel		252	262	273	282	288
Schimpff	241					

Die entstandene Kurve scheint nach meinen Messungen wieder einen ganz schwachen Wendepunkt zu haben. Diesmal liegen die Werte von Schübel[1]) deutlich tiefer, während gute Übereinstimmung mit Eastman, Williams und Young[2]) besteht. Die Schübel'schen

[1]) P. Schübel, l. c., S. 11.

[2]) E. D. Eastman, A. M. Williams u. T. F. Young, l. c., S. 13, Anm. 2.

Werte dürften wohl etwas tief sein. Bei tiefen Temperaturen ergibt sich gute Übereinstimmung mit den Werten von Schimpff[1].)

2. Teil. Flüssige Metalle

1. Die Konstruktion des Leergefäßes und sein Einbau

Da sich die Methode gut bewährte, ergab sich die Aufgabe, sie auch für solche Metalle nutzbar zu machen, die auf der Drehbank nicht bearbeitbar sind, sowie flüssige Metalle. In diesen Fällen muß man ein Leergefäß benutzen, in das das zu untersuchende Metall eingebracht wird. Prinzipiell hätte man an der beschriebenen Art der Heizung festhalten können. Dann wäre das Leergefäß ungefähr so auszubilden gewesen, daß sich in der Achse eines zylindrischen, becherförmigen Tiegels ein prismatischer Körper befindet, der (wie früher) fünf (oder weniger) Bohrungen enthält, in denen das Wendelsystem wie üblich ausgespannt ist und der von dem flüssigen Metall umgeben wird. Die Bohrungen hätten dann aber einen sehr kleinen Durchmesser erhalten müssen und die Gefahr, daß sich die Wendel dann beim Glühen an die Wandungen angelegt und so Kurzschlüsse hervorgerufen hätte, wäre unvermeidlich gewesen. Selbst bei minimalster Dimensionierung der Bohrungen ergab aber die Durchrechnung der Wärmekapazitätsverhältnisse eines derartigen Gefäßes so ungünstige Werte, daß dieses Verfahren von vornherein wenig aussichtsvoll war. Es zeigte sich nämlich, daß dann das Leergefäß 60—70% der gesamten Wärmekapazität beansprucht hätte. Der Fehler der einzelnen Messung wäre also rund auf das Dreifache angestiegen. Berücksichtigt man aber noch, daß bei Flüssigkeiten die Wärmeleitfähigkeit geringer ist als bei festen Körpern, so dürfte der Fehler auf etwa das Fünffache gewachsen sein. Das heißt aber, da wir bei den früheren Untersuchungen eine Fehlergrenze zwischen 1 und 2% gefunden haben, es würden Fehler bis zu 10% unvermeidlich sein. Ein derartiges Verfahren verbot sich also von selbst. Es kam somit darauf an, die Wärmekapazität des Leergefäßes erheblich herabzusetzen und dabei sein Fassungsvermögen möglichst noch zu vergrößern.

Dies erwies sich nun in der Tat als möglich, und zwar dadurch, daß die Wendel mit einer sehr dünnen Schicht eines temperaturbeständigen Isolationsmittels überzogen und direkt in das zu messende Metall eingehängt wurde. Als Isolator konnte der schon früher ver-

[1]) H. Schimpff, Z. phys. Chem. **71** (1910), 257.

wendete Porzellankitt[1]) benutzt werden. Die Wendel wurde entweder so mit einer dünnen Kittschicht umkleidet, daß man sie in den noch flüssigen Kitt eintauchte oder mittels eines Hölzchens mit demselben überstrich.[2]) Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß der Überzug gegen flüssige Metalle beständig genug war, freilich nur bis zu Temperaturen von 600—700°, da er wahrscheinlich infolge Entwicklung von CO_2 bei höheren Temperaturen allmählich brüchig wird.

Der Einbau des Thermoelements bedurfte für das Leergefäß einer Modifikation. Wie in Fig. 9 dargestellt, bekam der Deckel ein Ansatzrohr, in dessen Spitze ein Kupferring mittels eines Konstantanstäbchens eingetrieben wurde.

Der Aufbau des Körpers möge an Hand von Fig. 8 erklärt werden. Die nackte Wendel wird zunächst am Deckel befestigt, derart, daß der eine Zuführungsdraht (1) mit dem Deckel fest verklemmt wird, während der andere (2) durch ein Quarzröhrchen isoliert hindurchgeführt wird. Nunmehr kann die Wendel umkleidet und nach dem Trocknen der Deckel in dem becherförmigen unteren Teil fest eingeschraubt werden.

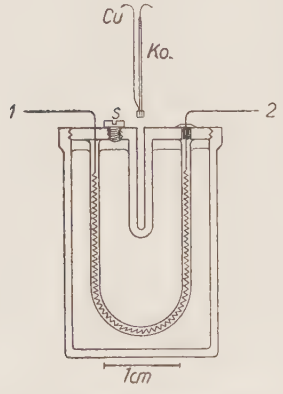

Fig. 8. Das Leergefäß für flüssige Metalle
1, 2 Wendelenden,
S Verschlußschraube,
Cu Kupferdraht,
Ko Konstantanstift

Jetzt wird der Körper zur Füllung in die Vakuumapparatur eingebaut, wobei über der Öffnung *S*, die später durch eine Schraube verschlossen wird, ein trichterförmiges Gefäß[3]) montiert wird, das unten in eine Kapillare ausläuft und mit dem zu untersuchenden Metall gefüllt ist. Die Kapillare wird vorher in die Öffnung *S* eingepaßt. Das Gefäß ist mit einem kleinen elektrischen Ofen umwickelt, dessen Temperatur von außen reguliert werden kann. Nach dem Auspumpen der Apparatur wird der elektrische Ofen angeheizt und das Metall fließt bei Erreichung seiner Schmelztem-

[1]) Er bestand aus Austernschalenpulver, das mit Wasserglas zu einem feinen Brei angerührt wurde.

[2]) Die einzelnen Drahtwindungen liegen so dicht beieinander, daß der Kitt nicht in den axialen Hohlraum der Wendel eindringt, sondern ein Röhrchen um sie bildet. Beim Heizen wird dieses sowohl durch Joule'sche Wärme als durch Strahlung erwärmt; der Wärmeübergang zum flüssigen Metall erfolgt dann nur durch Leitung.

[3]) Im Falle des Thalliums z. B. aus Jenaer Glas.

peratur durch die Kapillare und die Öffnung S in das Leergefäß. Nach der Füllung wird dieses aus dem Vakuum herausgenommen und die Öffnung S durch die Schraube fest verschlossen; zum Schluß wird das Thermoelement in der oben beschriebenen Weise befestigt. Hiernach kann der Körper wie früher in die Apparatur endgültig eingebaut werden.

Es möge noch kurz bemerkt werden, daß bei derartigen Messungen die Materialfrage eine große Rolle spielt. Es dürfte nicht immer gelingen, ein Tiegelmaterial ausfindig zu machen, das sich mit seinem Inhalt nicht legiert, ein Beispiel hierfür bietet das flüssige Aluminium; während es andererseits bei den tiefer schmelzenden Metallen Fälle gibt, bei denen mehrere Materialien zur Anwendung kommen können. Ich werde weiter unten die Brauchbarkeit dieser neuen Methode am Thallium nachweisen, für das z. B. ein Eisen- oder Aluminiumtiegel in Frage kommt. In diesem Falle würde man, da man sich ja wegen der Wendelumkleidung ohnhin auf Messungen unterhalb von 600° beschränken muß, das Aluminium wählen, da es etwa die dreifache Wärmeleitfähigkeit besitzt wie das Eisen.

2. Meßverfahren

Das Meßverfahren als solches war genau das gleiche wie bei der im 1. Teil der Arbeit beschriebenen Methode. Solange der Inhalt des Gefäßes fest ist, gilt z. B. auch für die Gänge in bezug auf Linearität usw. das gleiche. Bei flüssigem Inhalt erfordert jedoch der Wärmeausgleich im ganzen Körper etwas längere Zeit. Die Nachperioden mußten daher über eine größere Zeit extrapoliert werden als bei den festen Körpern, was natürlich eine Vergrößerung der Fehler mit sich bringt. Während wir dort etwa 1% als Fehlergrenze hatten, steigt diese bei Flüssigkeiten auf ungefähr 3% an.

Das Verfahren ist übrigens auch gut zur Bestimmung von Schmelz- und Umwandlungswärmen geeignet, wie unten an der Umwandlungswärme der beiden Thalliummodifikationen gezeigt werden soll. Die Bedingung, daß die Heizvorrichtung hierbei im Innern des Versuchskörpers liegen muß, ist bei dieser Methode automatisch erfüllt.

3. Ergebnisse an festem und flüssigem Thallium

Das Metall[1]) wurde vor seiner Verwendung zunächst gereinigt. Zu diesem Zwecke wurde es im Vakuum umgeschmolzen und mußte dabei mehrmals durch Kapillaren fließen. Seiner großen Dichte von

[1]) Von E. Merck, Darmstadt, bezogen.

11,8 wegen schwimmen oxydische Verunreinigungen oben und bleiben zurück. Als unterstes Gefäß war dabei das schon oben erwähnte trichterförmige Gefäß aufgestellt, mittels dessen das Metall in das Leergefäß gebracht wurde.

Nach kurzer Entgasung bei 500° wurden zunächst Schmelz- und Umwandlungspunkt durch Aufnahme der Abkühlungskurve bestimmt. Es ergaben sich Haltepunkte bei 293° und 226,4°. Zum Vergleich sei angeführt, daß die Schmelzpunkte in der Literatur von 285° (Crookes) bis 301° schwanken (Kurnakow und Puschin[1]), was durch den verschiedenen Reinheitsgrad der untersuchten Proben erklärt werden dürfte. Die Umwandlungstemperatur ist schon vielfach untersucht worden. In neuester Zeit durch die Methode der Änderung des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur[2]), wobei ein Wert von 227° gefunden wurde. Da die Umwandlung mit ausreichender Geschwindigkeit verläuft, konnte die Umwandlungswärme vorläufig schon aus der Dauer des Haltepunktes mit einer Tammann'schen Beziehung[3]) zu 108 cal/g-Atom abgeschätzt werden.

Dann wurden die Messungen der spezifischen Wärmen vorgenommen. Die Resultate sind in Fig. 9 und Tabelle 5 dargestellt. Da das Thallium bisher nur bei tiefen Temperaturen untersucht ist, liegen für den von mir untersuchten Bereich nur zwei Punkte von Schmitz[4]) und Ewald[5]) vor, an die sich meine Kurve gut anpaßt. In der Nähe des Umwandlungspunktes wurde möglichst sorgfältig gemessen. Da man hier mit einem kleineren $\Delta\,\vartheta$ auskommen muß, wäre es möglich, daß der letzte Punkt bei 223° einen etwas größeren Fehler hätte, wie die anderen, so daß er auch etwas höher liegen könnte. Jedenfalls wurde ein merklicher Anstieg vor dem Umwandlungspunkt

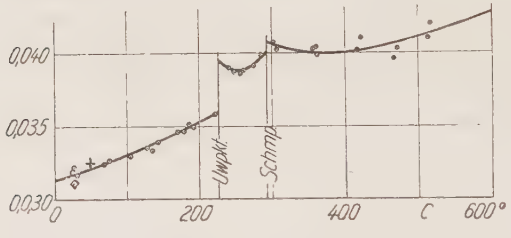

Fig. 9. Thallium
◎ Seekamp + Schmitz ◇ Ewald

[1]) N. S. Kurnakow u. N. A. Puschin, Z. anorg. u. allg. Chem. **30** (1902), 86.
[2]) A. Schultze, Z. angew. Chem. **42** (1929), 1095.
[3]) $l_u = \text{const} \cdot \Delta\, t_e \cdot \frac{d\,\vartheta}{d\,t}$, $l_u =$ Umwandlungswärme, $\Delta\, t_e =$ Dauer des Haltepunktes.
[4]) H. C. Schmitz, Proc. Roy. Soc. **72** (1903), 177.
[5]) R. Ewald, Ann. d. Phys. **44** (1914), 1213.

nicht beobachtet. Dagegen zeigt sich, wie es häufig beobachtet wird, nach dem Umwandlungspunkt ein deutlicher Abfall und nach dem Durchlaufen eines Minimums bemerken wir vor dem Schmelzpunkt wieder ein Ansteigen der Kurve.

Tabelle 4

Thallium, fest

Beobachter	18°	28°	50°	100°	200°	220°	230°	260°	290°
Seekamp . .	0,0316	0,0317	0,0321	0,0330	0,0353	0,0358	0,0390	0,0390	0,0399
Ewald		0,0312							
Schmitz . . .			0,0324						

Thallium, flüssig

Beobachter	300°	360°	400°	500°
Seekamp	0,0406	0,0400	0,0400	0,0411

Die Umwandlungswärme bei 227° beträgt 98 cal/g-Atom

Im flüssigen Gebiet zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Die Minima liegen ungefähr bei 254° und bei 380°. Das Durchlaufen eines Minimums kurz oberhalb der Schmelzpunkte wird bei vielen Flüssigkeiten beobachtet, so daß der Befund am Thallium die Möglichkeit, daß hier eine allgemein gültige Erscheinung vorliegt, weiter stützt.[1])

Zum Schluß ist die Umwandlungswärme des Thalliums bestimmt worden. Ich ging in bekannter Weise so vor, daß ich die Temperatur auf etwa 224° einstellte; dann wurde so lange geheizt, bis sich die Temperatur kurz oberhalb des Umwandlungspunktes befand. Alsdann gilt die Beziehung

$$\Delta i = \int_{T_1}^{T_u} c_{p_1} d\,T + l_u + \int_{T_u}^{T_2} c_{p_2} d\,T,$$

aus der sich die Umwandlungswärme l_u leicht berechnen läßt. Aus zwei derartigen Versuchen ergaben sich die Werte 100,8 und 94,4, so daß als Mittelwert 97,6 cal/g-Atom mit einer Genauigkeit von $\pm 3\%$ folgt.[2])

[1]) Vgl. hierzu auch A. Eucken und H. Seekamp, Z. phys. Chem. **134** (1928), 178.

[2]) Die Zahl der Versuche mußte leider so stark beschränkt werden, da die Wendel in der vorliegenden Form gegen länger dauernde Belastungen noch nicht widerstandsfähig genug ist. Die kurze Heizdauer der einzelnen Versuche verträgt sie ohne weiteres viele Male. Bei der Bestimmung von Umwandlungs- und Schmelzwärmen wird sie jedoch viele Minuten lang beansprucht und hierbei tritt häufig

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Messung wahrer spezifischer Wärmen beschrieben, das als Energiequelle die Wolframwendel benutzt. Im Falle fester Metalle ist sie in zylindrischen Bohrungen im Körper ausgespannt und die Wärmemenge ΔQ wird dem Körper in der Weise zugeführt, daß man die Wendel kurze Zeit strahlen läßt. Die dadurch hervorgerufene Temperaturerhöhung ΔT wird mittels Thermoelementes gemessen.

Für flüssige Metalle läßt sich das Verfahren in der Weise modifizieren, daß man die Wendel mit einer sehr dünnen Schicht eines geeigneten Isolators, z. B. Porzellankitt, röhrenartig umkleidet und direkt in die Flüssigkeit einhängt.

Die Leistungsfähigkeit der Methoden wird am festen Cu, Al, Mg und Tl sowie an flüssigem Tl nachgewiesen, deren spezifische Wärmen neu bestimmt werden.

---

ein Durchbrennen ein. Die Schmelzwärme des Thalliums konnte daher nicht noch einmal neu bestimmt werden. Zur Ergänzung seien jedoch die früheren Bestimmungen hier zusammengestellt. C. T. Heycock u. F. H. Neville, Journ. Chem. Soc. 65 (1894), 31, messen die Schmelzpunktserniedrigung des Thalliums durch Zusätze von Ag, Au und Pt. Sie finden für das Verhältnis 1 g-Atom Substanz auf 100 g-Atome Tl in diesen drei Fällen ein konstantes ΔT von 6,31° im Mittel. Aus dieser Größe berechnen sie die Schmelzwärme l_e mittels der Formel für die Gefrierpunktserniedrigung, die dann die Form

$$l_e = \frac{0{,}02\, T_e^{\,2}}{6{,}31}$$

annimmt, wenn T_e die Schmelztemperatur des Thalliums bedeutet. Da bei ihnen $T_e = 574°$, wird $l_e = 1044$ cal/g-Atom oder 5,12 cal/g. P. W. Robertson, Journ. Chem. Soc. 81 (1902), 1240, bestimmt mit dem Mischungskalorimeter den Wärmeinhalt von 1 g Tl bei verschiedenen Temperaturen von $T = 503°$ bis $T = 623°$. Beim Schmelzpunkt, den er zu $T_e = 563°$ annimmt, ergibt sich aus zwei Versuchsreihen mit verschiedenen Mengen Tl im Mittel 7,2 cal/g entsprechend 1470 cal/g-At. als Sprung der Wärmeinhaltskurve. Eine Kritik der beiden Werte kann mit der Beziehung $l_e = k\, T_e$ (J. W. Richards) versucht werden. Die Größe k zeigt nämlich eine besonders gute Konstanz für Elemente, die in der gleichen Spalte des periodischen Systems stehen und im festen Zustande dem gleichen Kristallsystem angehören. In der Gruppe des Thalliums kommt zum Vergleich nur das Aluminium in Frage, das allerdings anders kristallisiert. Für letzteres ergibt sich $k = 2{,}69$, für Tl mit dem Robertson'schen Wert der Schmelzwärme $k = 2{,}61$, während mit dem Wert von Heycock und Neville $k = 1{,}82$ wird. — Es dürfte eine lohnende Aufgabe sein, den beschrittenen Weg weiter zu verfolgen, z. B. die Wendel nach einem von O. Ruff entwickelten Verfahren in Al_2O_3 einzubrennen, das sowohl gegen Wolfram, als auch gegen flüssige Metalle ziemlich indifferent ist.

Am Tl wird außerdem die Umwandlung $Tl_\alpha \longrightarrow Tl_\beta$ neu untersucht. Der Umwandlungspunkt wird bei 226,7° C gefunden; die Umwandlungswärme ergibt sich zu 98 cal/g-Atom.

Ich möchte meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Eucken, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, für seine mannigfaltigen Ratschläge und Hinweise herzlichst danken. Der Fortgang der Untersuchungen ist durch sie sehr gefördert worden.

Lebenslauf

Ich wurde am 17. Juli 1904 als Sohn des Organisten Hermann Seekamp zu Lüneburg (Hannover) geboren. Von Ostern 1911 ab besuchte ich das Johanneum zu Lüneburg. 1921 wurde mein Vater als Kantor und Oberorganist an die Haupt- und Pfarrkirche zu St. Bernhardin nach Breslau berufen. Ich kam daher auf das Breslauer städtische Johannesgymnasium, wo ich im März 1923 die Reifeprüfung bestand.

Dann widmete ich mich dem Studium der Physik an der Technischen Hochschule zu Breslau. 1926 beendete ich das Diplomvorexamen und bestand im April 1928 das Diplomhauptexamen.

Kurz danach trat ich die Stelle des 2. planmäßigen Assistenten am physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau bei Prof. Dr. A. Eucken an. Seitdem beschäftigte ich mich gleichzeitig mit der Durchführung vorliegender Dissertation, die im Herbst 1930 abgeschlossen wurde.